

PCT

ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIETE INTELLECTUELLE  
Bureau international



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets <sup>6</sup> : <b>A61K 7/48, 7/06</b>		A1	(11) Numéro de publication internationale: <b>WO 97/14400</b> (43) Date de publication internationale: <b>24 avril 1997 (24.04.97)</b>
(21) Numéro de la demande internationale: <b>PCT/FR96/01570</b> (22) Date de dépôt international: <b>8 octobre 1996 (08.10.96)</b>		(81) Etats désignés: BR, CA, JP, KR, PL, RU, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>	
(30) Données relatives à la priorité: <b>95/12235 18 octobre 1995 (18.10.95) FR</b>			
(71) Déposant ( <i>pour tous les Etats désignés sauf US</i> ): <b>L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR).</b>			
(72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants ( <i>US seulement</i> ): <b>DUBIEF, Claude [FR/FR]; 9, rue Edmond-Rostand, F-78150 Le Chesnay (FR). DUPUIS, Christine [FR/FR]; 15, rue Seveste, F-75018 Paris (FR).</b>			
(74) Mandataire: <b>MISZPUTEN, Laurent, L'Oréal, 90, rue du Général-Roguet, F-92583 Clichy Cédex (FR).</b>			
<p>(54) Title: <b>COSMETIC COMPOSITION FOR THE TREATMENT OF KERATINOUS MATERIALS COMPRISING AT LEAST A GRAFTED SILICONE POLYMER AND AT LEAST AN AQUEOUS DISPERSION OF INSOLUBLE PARTICLES OF NON IONIC OR CATIONIC POLYMER</b></p> <p>(54) Titre: <b>COMPOSITION COSMETIQUE POUR LE TRAITEMENT DES MATIERES KERATINIQUES COMPRENANT AU MOINS UN POLYMERÉ SILICONE GREFFE ET AU MOINS UNE DISPERSION AQUEUSE DE PARTICULES INSOLUBLES DE POLYMERÉ NON IONIQUE OU CATIONIQUE</b></p> <p>(57) Abstract</p> <p>The present invention relates to a cosmetic or dermatological composition for the treatment of keratinous materials, particularly hair, comprising in a cosmetically or dermatologically acceptable medium at least a grafted silicone polymer with a polysiloxanic skeleton grafted by organic non silicone monomers and at least an aqueous dispersion of insoluble particles of non ionic or cationic polymer. The compositions of the invention are used particularly as rinsed products or as non rinsed products particularly for hair washing, hair care, hair conditioning, hair dressing or hair setting.</p> <p>(57) Abrégé</p> <p>La présente invention a trait à une composition cosmétique ou dermatologique pour le traitement des matières kératiniques, en particulier des cheveux comprenant dans un milieu cosmétiquement ou dermatologiquement acceptable au moins un polymère siliconé greffé, à squelette polysiloxanique greffé par des monomères organiques non-siliconés et au moins une dispersion aqueuse de particules insolubles de polymère non ionique ou cationique. Les compositions selon l'invention sont utilisées en particulier comme produits rincés ou comme produits non-rincés notamment pour le lavage, le soin, le conditionnement des cheveux, le maintien de la coiffure ou de la mise en forme de la coiffure.</p>			

**UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION**

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Arménie	GB	Royaume-Uni	MW	Malawi
AT	Autriche	GE	Géorgie	MX	Mexique
AU	Australie	GN	Guinée	NE	Niger
BB	Barbade	GR	Grèce	NL	Pays-Bas
BE	Belgique	HU	Hongrie	NO	Norvège
BF	Burkina Faso	IE	Irlande	NZ	Nouvelle-Zélande
BG	Bulgarie	IT	Italie	PL	Pologne
BJ	Bénin	JP	Japon	PT	Portugal
BR	Brésil	KE	Kenya	RO	Roumanie
BY	Bélarus	KG	Kirghizstan	RU	Fédération de Russie
CA	Canada	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CF	République centrafricaine	KR	République de Corée	SE	Suède
CG	Congo	KZ	Kazakhstan	SG	Singapour
CH	Suisse	LJ	Liechtenstein	SI	Slovénie
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SK	Slovaquie
CM	Cameroun	LR	Liberia	SN	Sénégal
CN	Chine	LT	Lithuanie	SZ	Swaziland
CS	Tchécoslovaquie	LU	Luxembourg	TD	Tchad
CZ	République tchèque	LV	Lettonie	TG	Togo
DE	Allemagne	MC	Monaco	TJ	Tadjikistan
DK	Danemark	MD	République de Moldova	TT	Trinité-et-Tobago
EE	Estonie	MG	Madagascar	UA	Ukraine
ES	Espagne	ML	Mali	UG	Ouganda
FI	Finlande	MN	Mongolie	US	Etats-Unis d'Amérique
FR	France	MR	Mauritanie	UZ	Ouzbékistan
GA	Gabon			VN	Viet Nam

COMPOSITION COSMETIQUE POUR LE TRAITEMENT DES MATIERES  
KERATINIQUES COMPRENANT AU MOINS UN POLYMERÉ SILICONE GREFFE ET  
AU MOINS UNE DISPERSION AQUEUSE DE PARTICULES INSOLUBLES DE  
POLYMERÉ NON IONIQUE OU CATIONIQUE.

5

La présente invention a trait à une composition cosmétique ou dermatologique pour le traitement des matières kératiniques, en particulier des cheveux comprenant au moins un polymère siliconé greffé, à squelette polysiloxanique greffé par des monomères organiques non-siliconés et au moins une dispersion aqueuse de particules insolubles de polymère non ionique ou cationique.

10

Il a été proposé d'utiliser des dispersions aqueuses de particules insolubles de polymères dans les compositions pour le maintien de la coiffure.

Cependant, jusqu'à présent, les résultats obtenus ne sont pas encore satisfaisants.

15 En effet, le pouvoir fixant n'est pas encore suffisant, le temps de séchage est long et les propriétés cosmétiques ne sont pas encore satisfaisantes. De plus l'élimination du polymère lors du lavage des cheveux avec un shampooing est difficile.

On connaît également dans l'état de la technique des polymères à squelette 20 polysiloxanique greffé par des monomères organiques non-siliconés. Ils sont choisis préférentiellement parmi ceux décrits dans les demandes EP-A-0582152 et WO 93/23009. Ils sont utilisés en particulier dans les compositions capillaires pour leur propriétés coiffantes.

Les compositions pour le lavage et/ou le soin et/ou le traitement des cheveux 25 contenant dans leur formulation des polymères de coiffage de ce type présentent généralement l'inconvénient de présenter un pouvoir fixant encore insuffisant.

Par pouvoir fixant de la composition on désignera l'aptitude de cette dernière à donner aux cheveux une cohésion telle que la mise en forme initiale de la coiffure est 30 conservée.

On recherche donc encore des compositions ne présentant pas les inconvénients décrits ci-dessus.

35 La demanderesse a découvert de façon surprenante qu'en associant au moins un polymère siliconé à squelette polysiloxanique greffé par des monomères organiques

non-siliconés avec au moins une dispersion de particules insolubles de polymère non ionique ou cationique, on remédiait aux inconvénients cités ci-dessus.

Ces compositions présentent un bon pouvoir fixant et de bonnes propriétés  
5 cosmétiques telles que le démêlage et le coiffage ou le brossage des cheveux après application, la douceur, le toucher et le lissage des cheveux.

La composition selon l'invention est donc essentiellement caractérisée par le fait qu'elle comprend dans un milieu cosmétiquement ou dermatologiquement acceptable  
10 au moins un polymère siliconé greffé, à squelette polysiloxanique greffé par des monomères organiques non-siliconés et au moins une dispersion de particules insolubles de polymère non ionique ou cationique

Dans ce qui suit, on entend désigner par polymère siliconé, en conformité avec  
15 l'acception générale, tous les polymères ou oligomères organosiliciés à structure linéaire ou cyclique, ramifiée ou réticulée, de poids moléculaire variable, obtenus par polymérisation et/ou polycondensation de silanes convenablement fonctionnalisés, et constitués pour l'essentiel par une répétition de motifs principaux dans lesquels les atomes de silicium sont reliés entre eux par des atomes d'oxygène (liaison siloxane  
20 =Si-O-Si=), des radicaux hydrocarbonés éventuellement substitués étant directement liés par l'intermédiaire d'un atome de carbone sur lesdits atomes de silicium. Les radicaux hydrocarbonés les plus courants sont les radicaux alkyles notamment en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> et en particulier méthyle, les radicaux fluoroalkyles, les radicaux aryles et en particulier phényle, et les radicaux alcényles et en particulier vinyle; d'autres types de  
25 radicaux susceptibles d'être liés soit directement, soit par l'intermédiaire d'un radical hydrocarboné, à la chaîne siloxanique sont notamment l'hydrogène, les halogènes et en particulier le chlore, le brome ou le fluor, les thiols, les radicaux alcoxy, les radicaux polyoxyalkylènes (ou polyéthers) et en particulier polyoxyéthylène et/ou polyoxypropylène, les radicaux hydroxyles ou hydroxyalkyles, les groupements aminés  
30 substitués ou non, les groupements amides, les radicaux acyloxy ou acyloxyalkyles, les radicaux hydroxyalkylamino ou aminoalkyles, des groupements ammonium quaternaires, des groupements amphotères ou bétaiques, des groupements anioniques tels que carboxylates, thioglycolates, sulfosuccinates, thiosulfates, phosphates et sulfates, cette liste n'étant bien entendu nullement limitative (silicones  
35 dites "organomodifiées").

Selon la présente invention, le ou les polymères greffés siliconés qui doivent être utilisés sont ceux qui comprennent une chaîne principale de silicium (ou polysiloxane ( $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ )<sub>n</sub>) sur laquelle se trouve greffé, à l'intérieur de ladite chaîne ainsi qu'éventuellement à l'une au moins de ses extrémités, au moins un groupement organique ne comportant pas de silicium.

Ces polymères siliconés peuvent être des produits commerciaux existants, ou encore être obtenus selon tout moyen connu de l'homme de l'art, en particulier par réaction entre (i) une silicium de départ correctement fonctionnalisée sur un ou plusieurs de 10 ces atomes de silicium et (ii) un composé organique non-siliconé lui-même correctement fonctionnalisé par une fonction qui est capable de venir réagir avec le ou les groupements fonctionnels portés par ladite silicium en formant une liaison covalente ; un exemple classique d'une telle réaction est la réaction d'hydrosilylation entre des groupements  $\equiv\text{Si}-\text{H}$  et des groupements vinyliques  $\text{CH}_2=\text{CH}-$ , ou encore la 15 réaction entre des groupements thio-fonctionnels  $-\text{SH}$  avec ces mêmes groupements vinyliques.

Des exemples de polymères siliconés convenant à la mise en oeuvre de la présente invention, ainsi que leur mode particulier de préparation, sont notamment décrits dans 20 les demandes de brevets EP-A- 0 582 152, WO 93/23009 et WO 95/03776 dont les enseignements sont totalement inclus dans la présente description à titre de références non limitatives.

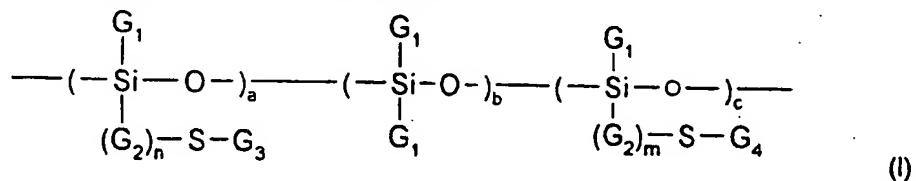
Selon un mode particulièrement préféré de réalisation de la présente invention, le 25 polymère siliconé mis en oeuvre comprend le résultat de la copolymérisation radicalaire entre d'une part au moins un monomère organique anionique non-siliconé présentant une insaturation éthylénique et/ou un monomère organique hydrophobe non-siliconé présentant une insaturation éthylénique et d'autre part une silicium présentant dans sa chaîne au moins un groupement fonctionnel capable de venir 30 réagir sur lesdites insaturations éthyléniques desdits monomères non-siliconés en formant une liaison covalente, en particulier des groupements thio-fonctionnels.

Selon la présente invention, lesdits monomères anioniques à insaturation éthylénique 35 sont de préférence choisis, seuls ou en mélange, parmi les acides carboxyliques insaturés, linéaires ou ramifiés, éventuellement partiellement ou totalement neutralisés sous la forme d'un sel, ce ou ces acides carboxyliques insaturés pouvant être plus particulièrement l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide maléique,

l'anhydride maléique, l'acide itaconique, l'acide fumarique et l'acide crotonique. Les sels convenables sont notamment les sels d'acalins, d'acalino-terreux et d'ammonium. On notera que, de même, dans le polymère siliconé greffé final, le groupement organique à caractère anionique qui comprend le résultat de l'(homo) 5 polymérisation radicalaire d'au moins un monomère anionique de type acide carboxylique insaturé peut être, après réaction, post-neutralisé avec une base (soude, ammoniaque,...) pour l'amener sous la forme d'un sel.

10 Selon la présente invention, les monomères hydrophobes à insaturation éthylénique sont de préférence choisis, seuls ou en mélange, parmi les esters d'acide acrylique alcanols et/ou les esters d'acide méthacrylique d' alcanols. Les alcanols sont de préférence en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> et plus particulièrement en C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>. Les monomères préférentiels sont choisis dans le groupe constitué par le (méth)acrylate d'isoctyle, le (méth)acrylate d'isononyle, le 2-éthylhexyl(méth)acrylate, le (méth)acrylate de lauryle, le 15 (méth)acrylate d'isopentyle, le (méth)acrylate de n-butyle, le (méth)acrylate d'isobutyle, le (méth)acrylate de méthyle, le (méth)acrylate de tertio-butyle, le (méth)acrylate de tridécyle, le (méth)acrylate de stéaryl ou leurs mélanges.

20 Une famille de polymères siliconés greffés particulièrement bien à la mise en oeuvre de la présente invention est constituée par les polymères siliconés comportant dans leur structure le motif de formule (I) suivant :



25 dans lequel les radicaux G<sub>1</sub>, identiques ou différents, représentent l'hydrogène ou un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> ou encore un radical phényle ; les radicaux G<sub>2</sub>, identiques ou différents, représentent un groupe alkylène en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> ; G<sub>3</sub> représente un reste polymérique résultant de l'(homo)polymérisation d'au moins un monomère anionique à insaturation éthylénique ; G<sub>4</sub> représente un reste polymérique résultant de l'(homo)polymérisation d'au moins un monomère d'au moins un monomère hydrophobe à insaturation éthylénique ; m et n sont égaux à 0 ou 1 ; a est un nombre entier allant de 0 et 50 ; b est un nombre entier pouvant être compris entre 10 et 350, 30 c est un nombre entier allant de 0 et 50 ; sous réserve que l'un des paramètres a et c soit différent de 0.

De préférence, le motif de formule (I) ci-dessus présente au moins l'une, et encore plus préférentiellement l'ensemble, des caractéristiques suivantes :

- les radicaux  $G_1$  désignent un radical alkyle, de préférence le radical méthyle ;
- 5 -  $n$  est non nul, et les radicaux  $G_2$  représentent un radical divalent en  $C_1-C_3$ , de préférence un radical propylène ;
- $G_3$  représente un radical polymérique résultant de l'(homo)polymérisation d'au 10 moins un monomère du type acide carboxylique à insaturation éthylénique, de préférence l'acide acrylique et/ou l'acide méthacrylique ;
- $G_4$  représente un radical polymérique résultant de l'(homo)polymérisation d'au 15 moins un monomère du type (méth)acrylate d'alkyle en  $C_1-C_{10}$ , de préférence du type (méth)acrylate d'isobutyle ou de méthyle.

Des exemples de polymères siliconés répondant à la formule (I) sont notamment des polydiméthylsiloxanes (PDMS) sur lesquels sont greffés, par l'intermédiaire d'un 20 chainon de raccordement de type thiopropylène, des motifs polymères mixtes du type acide poly(méth)acrylique et du type poly(méth)acrylate de méthyle.

D'autres exemples de polymères siliconés répondant à la formule (I) sont notamment des polydiméthylsiloxanes (PDMS) sur lesquels sont greffés, par l'intermédiaire d'un 25 chainon de raccordement de type thiopropylène, des motifs polymères du type poly(méth)acrylate d'isobutyle.

De préférence, la masse moléculaire en nombre des polymères siliconés de l'invention varie de 10 000 à 1 000 000 environ, et encore plus préférentiellement de 10 000 à 100 000 environ.

30 Les polymères siliconés greffés conformes à l'invention sont utilisés de préférence en une quantité allant de 0,01 à 20% en poids du poids total de la composition. Plus préférentiellement, cette quantité varie de 0,1 à 15% en poids et encore plus particulièrement de 0,5 à 10 % en poids.

35 Les dispersions aqueuses de particules insolubles de polymère non ionique ou cationique utilisables selon l'invention sont généralement obtenues par polymérisation

ou copolymérisation en suspension ou en émulsion de monomères selon les procédés bien connus de l'état de la technique (de telles dispersions sont aussi connues sous le nom de "latex"). On peut également obtenir des dispersions aqueuses de polymères en solubilisant ledit polymère dans un solvant organique

5 miscible à l'eau, puis on ajoute de l'eau et enfin on évapore le solvant organique. Ce type de préparation est par exemple décrit dans la demande française n° 2 697 160.

Le diamètre moyen des particules insolubles de polymère est généralement inférieur à 500 nm et de préférence inférieur à 250 nm. La température de transition vitreuse

10 est généralement comprise entre - 30°C et 90°C et de préférence entre 10 et 35°C.

Le polymère de la dispersion aqueuse comprend au moins un monomère choisi par exemple parmi le styrène, le butadiène, l'éthylène, le tétrafluoroéthylène, le propylène, le vinyl toluène, le vinyl propionate, l'alcool vinylique, l'acrylonitrile, le chloroprène, le

15 chlorure de vinyle, l'acétate de vinyle, les uréthannes, l'isoprène, l'isobutène et les esters ou les amides des acides acrylique ou méthacrylique, maléique, crotonique ou itaconique, les éthers vinyliques, la vinylpyrrolidone, le vinylimidazole, les (méth) acrylate de triméthylammonioéthyle et leurs mélanges.

20 Les dispersion aqueuses utilisables selon l'invention peuvent provenir de la condensation de monomères ioniques ou non ioniques donnant des polymères non ioniques ou cationiques tels que par exemple les polyesters, les polyamides, les polyuréthannes ou les polyéthers.

25 Les polymères non ioniques dans les dispersions aqueuses utilisables selon la présente invention sont par exemple choisis parmi les composés suivants :

- les homopolymères d'acétate de vinyle tels que le produit proposé sous le nom de APPRETAN EM par la société HOECHST ou le produit proposé sous le nom de RHODOPAS A 012 par la société RHONE POULENC ;
- 30 - les copolymères d'acétate de vinyle et d'ester acrylique tels que le produit proposé sous le nom de RHODOPAS AD 310 de RHONE POULENC ;
- les copolymères d'acétate de vinyle et d'éthylène tels que le produit proposé sous le nom de APPRETAN TV par la société HOECHST ;
- les copolymères d'acétate de vinyle et d'ester maléique par exemple de maléate de
- 35 dibutyle tels que le produit proposé sous le nom de APPRETAN MB EXTRA par la société HOECHST ;

- les homopolymères de chlorure de vinyle tels que les produits proposés sous les noms de GEON 460X45, GEON 460X46 et GEON 577 par la société GOODRICH ;
- les cires de polyéthylène tels que les produits proposés sous les dénominations AQUACER 513 et AQUACER 533 par la société BYK CERA ;

5 - les cires de polyéthylène/polytétrafluoroéthylène tels que les produits proposés sous les dénominations DREWAX D-3750 par la société DREW AMEROID et WAX DISPERSION WD-1077 par la société R.T. NEWEY ;

- les copolymères de polyéthylène et d'anhydride maléique ;
- les homopolymères d'acrylates d'alkyle et les homopolymères de méthacrylates d'alkyle tels que le produit proposé sous la dénomination MICROPEARL RQ 750 par la société MATSUMOTO ou le produit proposé sous la dénomination LUHYDRAN A 848 S par la société BASF ;
- les copolymères d'esters acryliques tels que par exemple les copolymères d'acrylates d'alkyle et de méthacrylates d'alkyles tels que les produits proposés par la société ROHM&HAAS sous les dénominations PRIMAL ACZ 61 k et EUDRAGIT NE 30 D, par la société BASF sous les dénominations ACRONAL 601, LUHYDRAW LR 8833 ou 8845, par la société HOECHST sous les dénominations APPRETAN N 9213 ou N9212 ;
- les copolymères d'acrylonitrile et d'un monomère non ionique choisi par exemple parmi le butadiène et les (méth)acrylates d'alkyle ; on peut citer les produits proposés sous les dénominations NIPOL LX 531 B par la société NIPPON ZEON ou ceux proposés sous la dénomination CJ 0601 B par la société ROHM & HAAS ;
- les homopolymères de styrène tels que le produit RHODOPAS 5051 proposé par la société RHONE POULENC ;

25 - les copolymères de styrène et de (méth)acrylate d'alkyle tels que les produits MOWILITH LDM 6911, MOWILITH DM 611 et MOWILITH LDM 6070 proposés par la société HOECHST, les produits RHODOPAS SD 215 et RHODOPAS DS 910 proposés par la société RHONE POULENC, le produit URAMUL SC 70 proposé par la société DSM ;

- les copolymères de styrène, de méthacrylate d'alkyle et d'acrylate d'alkyle tels que le produit DAITISOL SPA proposé par la société WACKHERR ;
- les copolymères de styrène et de butadiène tels que les produits RHODOPAS SB 153 et RHODOPAS SB 012 proposés par la société RHONE POULENC ;
- les copolymères de styrène, de butadiène et de vinylpyridine tels que les produits GOODRITE SB VINYL PYRIDINE 2528X10 et GOODRITE SB VINYL PYRIDINE 2508 proposés par la société GOODRICH ;

- les copolymères de styrène et de vinylpyrrolidone tels que les produits ANTARA 450 et CLOUD 285 proposés par la société ISP ;
- les polyuréthannes tels que les produits proposés sous les dénominations ACRYSOL RM 1020 ou ACRYSOL RM 2020 par la société ROHM & HAAS, les 5 produits URAFLEX XP 401 UZ, URAFLEX XP 402 UZ par la société DSM RESINS ;
- les copolymères d'acrylate d'alkyle et d'uréthane tels que le produit 8538-33 par la société NATIONAL STARCH ;
- les polyamides tels que le produit ESTAPOR LO 11 proposé par la société RHONE POULENC.

10

Les dispersions de particules insolubles de polymère cationique comprennent par exemple les polymères suivants :

- les copolymères d'acrylamide et de (méth)acrylate de triméthylammonioéthyle ;
- les copolymères de méthacrylaté d'alkyle, d'acrylate d'alkyle et de (méth)acrylate de 15 triméthylammonioéthyle tel que le produit EUDRAGIT RL 30 D proposé par la société ROHM PHARMA.

20 Les dispersions aqueuses de particules insolubles de polymère particulièrement préférées dans le cadre de l'invention sont les dispersions aqueuses de particules insolubles de polymère non ioniques.

25 La concentration en poids des particules insolubles de polymère dans les compositions selon l'invention est de préférence comprise entre 0,1 et 50% en poids par rapport au poids total de la composition et de préférence entre 1 et 30%..

25

Le milieu cosmétiquement ou dermatologiquement acceptable est de préférence constitué par de l'eau ou un mélange d'eau et de solvants cosmétiquement acceptables tels que des monoalcools, des polyalcools, des éthers de glycol ou des esters d'acides gras, qui peuvent être utilisés seuls ou en mélange.

30

On peut citer plus particulièrement les alcools inférieurs tels que l'éthanol, l'isopropanol, les polyalcools tels que le diéthylèneglycol, les éthers de glycol, les alkyléthers de glycol ou de diéthylèneglycol.

35 Les polymères siliconés greffés selon l'invention peuvent être dissous dans ledit milieu cosmétiquement acceptable ou utilisés sous forme de dispersion aqueuse de particules insolubles.

La composition de l'invention peut également contenir au moins un additif choisi parmi les épaississants, les esters d'acides gras, les esters d'acides gras et de glycérol, les silicones volatiles, les tensioactifs, les parfums, les conservateurs, les filtres solaires, 5 les protéines, les vitamines, les polymères, les huiles végétales, animales, minérales ou synthétiques et tout autre additif classiquement utilisé dans le domaine cosmétique.

Ces additifs sont présents dans la composition selon l'invention dans des proportions 10 pouvant aller de 0 à 20% en poids par rapport au poids total de la composition. La quantité précise de chaque additif est fonction de sa nature et est déterminée facilement par l'homme de l'art.

Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir le ou les éventuels composés à 15 ajouter à la composition selon l'invention de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la composition conforme à l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par l'addition envisagée.

Les compositions selon l'invention peuvent se présenter sous forme de gel, de lait, de 20 crème, de lotion plus ou moins épaissie ou de mousse.

Les compositions selon l'invention sont utilisées comme produits rincés ou comme produits non-rincés notamment pour le lavage, le soin, le conditionnement, le maintien de la coiffure ou la mise en forme des matières kératiniques telles que les cheveux. 25 Elles sont plus particulièrement des produits de coiffage tels que des lotions de mise en plis, des lotions pour le brushing, des compositions de fixation (laques) et de coiffage. Les lotions peuvent être conditionnées sous diverses formes notamment dans des vaporiseurs, des flacons pompes ou dans des récipients aérosols afin 30 d'assurer une application de la composition sous forme vaporisée ou sous forme de mousse. De telles formes de conditionnement sont indiquées, par exemple, lorsqu'on souhaite obtenir un spray, une laque ou une mousse pour la fixation ou le traitement des cheveux.

35 Les compositions peuvent être également des shampoings, des compositions à rincer ou non, à appliquer avant ou après un shampoing, une coloration, une décoloration, une permanente ou un défrisage.

Lorsque la composition selon l'invention est conditionnée sous forme d'aérosol en vue d'obtenir une laque ou une mousse aérosol, elle comprend au moins un agent propulseur qui peut être choisi parmi les hydrocarbures volatils tels que le n-butane, le 5 propane, l'isobutane, le pentane, un hydrocarbure chloré et/ou fluoré et leurs mélanges. On peut également utiliser en tant qu'agent propulseur le gaz carbonique, le protoxyde d'azote, le diméthyléther, l'azote, l'air comprimé et leurs mélanges.

L'invention a encore pour objet un procédé de traitement des matières kératiniques 10 telles que les cheveux consistant à appliquer sur ceux-ci une composition telle que définie précédemment puis à effectuer éventuellement un rinçage à l'eau.

L'invention va être maintenant plus complètement illustrée à l'aide des exemples suivants qui ne sauraient être considérés comme la limitant aux modes de réalisation. 15 décrits. Dans tout ce qui suit, MA signifie Matière Active.

**EXEMPLE 1** Spray de coiffage en aérosol

20	- Polymère siliconé greffé de formule (I) de structure polyméthyl/méthylsiloxane à groupements propyl thio-3 acide polyméthacrylique et groupements propyl thio-3 polyméthacrylate de méthyle	3 g
25	- Homopolymère d'acétate de vinyle en dispersion aqueuse à 50% de MA proposé sous la dénomination APPRETAN EM par la société HOECHST	4g MA
	- Aminométhylpropanol qsp neutralisation à 100% du polymère siliconé greffé	
	- Diméthyléther	30 g
30	- Eau	100 g

La composition est pressurisée en aérosol.

On a appliqué cette composition sur des cheveux séchés, les cheveux présentent alors un bon toucher, un bon maintien et une bonne tenue dans le temps.

35 La composition s'élimine facilement au shampooing.

EXEMPLE 2 Spray de coiffage en aérosol

- Polymère siliconé greffé de formule (I) de structure
- 5 polyméthyl/méthylsiloxane à groupements propyl  
thio-3 acide polyméthacrylique et groupements  
propyl thio-3 polyméthacrylate de méthyle 4 g
- Copolymère de styrène et de butadiène en dispersion aqueuse  
à 50% de MA proposé sous la dénomination RHODOPAS SB 012
- 10 par la société RHONE POULENC 2 g MA
- Aminométhylpropanol qsp neutralisation à 100% du polymère siliconé greffé
- Diméthyléther 30 g
- Eau qsp 100 g

15 La composition est pressurisée en aérosol.

On a appliqué cette composition sur des cheveux séchés, les cheveux présentent alors un bon toucher, un bon maintien et une bonne tenue dans le temps.

La composition s'élimine facilement au shampooing.

## REVENDICATIONS

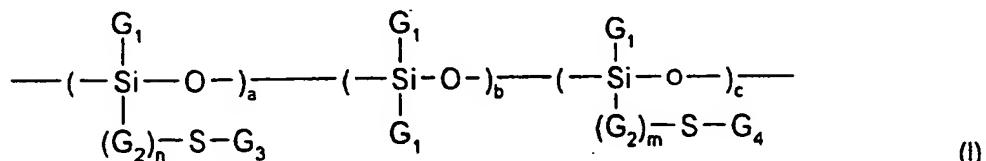
1. Composition cosmétique ou dermatologique destinée au traitement des matières kératiniques, caractérisée par le fait qu'elle comprend dans un milieu cosmétiquement ou dermatologiquement acceptable au moins un polymère siliconé greffé, à squelette polysiloxanique greffé par des monomères organiques non-siliconés et au moins une dispersion aqueuse de particules insolubles de polymère non ionique ou cationique.
2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le polymère siliconé greffé comprend une chaîne principale de polysiloxane sur laquelle se trouve greffé, à l'intérieur de ladite chaîne ainsi qu'éventuellement à l'une au moins de ses extrémités, au moins un groupement organique ne comportant pas de silicone.
3. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée par le fait que le polymère siliconé greffé est susceptible d'être obtenu par copolymérisation radicalaire entre d'une part au moins un monomère organique anionique non-siliconé présentant une insaturation éthylénique et/ou un monomère organique hydrophobe non-siliconé présentant une insaturation éthylénique et d'autre part un polysiloxane présentant dans sa chaîne au moins un, et de préférence plusieurs, groupements fonctionnels capables de venir réagir sur lesdites insaturations éthyléniques desdits monomères non-siliconés.
4. Composition selon la revendication 3, caractérisée par le fait que le monomère organique anionique à insaturation éthylénique est choisi, seul ou sous forme de mélange de monomères, parmi les acides carboxyliques insaturés, linéaires ou ramifiés.
5. Composition selon la revendication 4, caractérisée par le fait que le monomère organique anionique à insaturation éthylénique est choisi, seul ou sous forme de mélange de monomères, parmi l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide maléique, l'anhydride maléique, l'acide itaconique, l'acide fumarique et l'acide crotonique ou leurs sels d'alcalins, d'alcalino-terreux ou d'ammonium, ou leurs mélanges.
- 35 6. Composition selon la revendication 3, caractérisée par le fait que le monomère organique hydrophobe à insaturation éthylénique est choisi, seul ou en mélange de

monomères, parmi les esters d'acide acrylique d'alcanol et/ou les esters d'acide méthacrylique d'alcanol, de préférence l'alcanol étant en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>.

7. Composition selon la revendication 6, caractérisée par le fait que le monomère  
 5 organique hydrophobe à insaturation éthylénique est choisi, seul ou en mélange de  
 monomères dans le groupe constitué par le (méth)acrylate d'isoctyle, le (méth)  
 acrylate d'isononyl, le 2-éthylhexyl(méth)acrylate, le (méth)acrylate de lauryl, le  
 (méth) acrylate d'isopentyle, le (méth)acrylate de n-butyle, le (méth)acrylate  
 10 d'isobutyle, le (méth)acrylate de méthyle, le (méth)acrylate de tertio-butyle, le (méth)  
 acrylate de tridécyle, le (méth)acrylate de stéaryl.

8. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée par le  
 fait que le polymère siliconé greffé comprend sur la chaîne silicone principale, au  
 moins un groupement organique à caractère anionique obtenu par l'(homo)  
 15 polymérisation radicalaire d'au moins un monomère anionique de type acide  
 carboxylique insaturé partiellement ou totalement neutralisé sous la forme d'un sel.

9. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisée par le  
 fait que le polymère siliconé greffé est choisi parmi les polymères siliconés  
 20 comportant dans leur structure le motif de formule (I) suivant :



dans lequel les radicaux G<sub>1</sub>, identiques ou différents, représentent l'hydrogène ou un  
 25 radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> ou encore un radical phényle ; les radicaux G<sub>2</sub>, identiques ou  
 différents, représentent un groupe alkylène en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> ; G<sub>3</sub> représente un reste  
 polymérique résultant de l'(homo)polymérisation d'au moins un monomère anionique  
 à insaturation éthylénique ; G<sub>4</sub> représente un reste polymérique résultant de  
 l'(homo)polymérisation d'au moins un monomère d'au moins un monomère  
 30 hydrophobe à insaturation éthylénique ; m et n sont égaux à 0 ou 1 ; a est un nombre  
 entier allant de 0 et 50 ; b est un nombre entier pouvant être compris entre 10 et 350,  
 c est un nombre entier allant de 0 et 50 ; sous réserve que l'un des paramètres a et c  
 soit différent de 0.

10. Composition selon la revendication 9, caractérisée par le fait que le motif de formule (I) présente au moins l'une des caractéristiques suivantes :

- les radicaux  $G_1$  désignent un radical alkyle en  $C_1-C_{10}$  ;
- $n$  est non nul, et les radicaux  $G_2$  représentent un radical divalent en  $C_1-C_3$  ;

5 -  $G_3$  représente un radical polymérique résultant de l'(homo)polymérisation d'au moins un monomère du type acide carboxylique à insaturation éthylénique ;

- $G_4$  représente un radical polymérique résultant de l'(homo)polymérisation d'au moins un monomère du type (méth)acrylate d'alkyle en  $C_1-C_{10}$ .

10 11. Composition selon la revendication 9 ou 10, caractérisée par le fait que le motif de formule (I) présente simultanément les caractéristiques suivantes :

- les radicaux  $G_1$  désignent un radical méthyle ;
- $n$  est non nul, et les radicaux  $G_2$  représentent un radical propylène ;
- $G_3$  représente un radical polymérique résultant de l'(homo)polymérisation d'au moins l'acide acrylique et/ou l'acide méthacrylique ;
- $G_4$  représente un radical polymérique résultant de l'(homo)polymérisation d'au moins le (méth)acrylate de méthyle.

12. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisée par

20 le fait que la masse moléculaire en nombre du polymère siliconé greffé varie de 10 000 à 1 000 000 environ, et encore plus préférentiellement de 10 000 à 100 000 environ.

13. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée

25 par le fait que le ou les polymères greffés siliconés sont présents dans des concentrations allant de 0,01 à 20% en poids par rapport au poids total de la composition, de préférence de 0,1 à 15% en poids et plus particulièrement de 0,5 à 10 % en poids.

30 14. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le polymère de la dispersion aqueuse comprend au moins un monomère choisi parmi le styrène, le butadiène, l'éthylène, le propylène, le vinyl toluène, le vinyl propionate, l'alcool vinylique, l'acrylonitrile, le chloroprène, l'acétate de vinyle, les uréthannes, l'isoprène, l'isobutène et les esters ou les amides des

35 acides acrylique ou méthacrylique, maléique, crotonique ou itaconique, l'éther vinylique, la vinylpyrrolidone, le vinylimidazole les (méth)acrylate de triméthylammonioéthyle et leurs mélanges.

15. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le polymère non ionique de la dispersion aqueuse est choisi parmi les polyesters, les polyamides, les polyuréthannes et les polyéthers.

5 16. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le polymère non ionique de la dispersion aqueuse est choisi parmi :

- les homopolymères d'acétate de vinyle ;
- les copolymères d'acétate de vinyle et d'ester acrylique ;

10 - les copolymères d'acétate de vinyle et d'éthylène ;

- les copolymères d'acétate de vinyle et d'ester maléïque ;
- les homopolymères de chlorure de vinyle ;
- les cires de polyéthylène ;
- les cires de polyéthylène/polytétrafluoroéthylène ;

15 - les copolymères de polyéthylène et d'anhydride maléïque ;

- les homopolymères d'acrylates d'alkyle et les homopolymères de méthacrylates d'alkyle ;
- les copolymères d'esters acryliques tels que par exemple les copolymères d'acrylates d'alkyle et de méthacrylates d'alkyles ;

20 - les copolymères d'acrylonitrile et d'un monomère non ionique choisi par exemple parmi le butadiène et les (méth)acrylates d'alkyle ;

- les homopolymères de styrène ;
- les copolymères de styrène et de (méth)acrylate d'alkyle ;
- les copolymères de styrène, de méthacrylate d'alkyle et d'acrylate d'alkyle ;

25 - les copolymères de styrène et de butadiène ;

- les copolymères de styrène, de butadiène et de vinylpyridine ;
- les copolymères de styrène et de vinylpyrrolidone ;
- les copolymères d'acrylate d'alkyle et d'uréthane.

30 17. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisée par le fait que le polymère cationique de la dispersion aqueuse est choisi parmi :

- les copolymères d'acrylamide et de (méth)acrylate de triméthylammonioéthyle ;
- les copolymères de méthacrylate d'alkyle, d'acrylate d'alkyle et de (méth)acrylate de triméthylammonioéthyle.

18. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la concentration en poids des particules insolubles de polymère est comprise entre 0,1 et 50% par rapport au poids total de la composition.

5 19. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la concentration en poids des particules insolubles de polymère est comprise entre 1 et 30% par rapport au poids total de la composition.

20. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée  
10 par le fait qu'elle contient en plus au moins un additif choisi dans le groupe constitué par les épaississants, les esters d'acides gras, les esters d'acides gras et de glycérol, les silicones, les tensioactifs, les parfums, les conservateurs, les filtres solaires, les protéines, les vitamines, les polymères, les huiles végétales, animales, minérales ou synthétiques et tout autre additif classiquement utilisé dans le domaine cosmétique.

15 21. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le milieu cosmétiquement ou dermatologiquement acceptable est constitué par de l'eau ou un mélange d'eau et d'au moins un solvant cosmétiquement acceptable.

20 22. Composition selon la revendication 21, caractérisée par le fait que les solvants cosmétiquement acceptables sont choisis dans le groupe constitué par les monoalcools, les polyalcools, les éthers de glycol, les esters d'acides gras et leurs mélanges.

25 23. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les matières kératiniques sont des cheveux.

30 24. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle se présente sous forme de gel, de lait, de crème, de lotion plus ou moins épaissie ou de mousse.

25. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 24, caractérisée par le fait qu'elle est un produit de coiffage.

35 26. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 25, caractérisée par le fait qu'elle est un produit capillaire choisi dans le groupe constitué par des

shampooings ; des produits capillaires à rincer ou non, à appliquer avant ou après un shampooing, une coloration, une décoloration, une permanente ou un défrisage.

27. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 26, caractérisée par  
5 le fait qu'elle est conditionnée sous forme de vaporisateur, de flacon pompe ou bien  
dans un récipient aérosol en vue d'obtenir un spray, une laque ou une mousse.

28. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée  
par le fait que le polymère siliconé greffé est dissous dans le milieu cosmétiquement  
10 ou dermatologiquement acceptable ou utilisé sous forme de dispersion aqueuse de  
particules insolubles.

29. Procédé non-thérapeutique de traitement des matières kératiniques en particulier  
des cheveux, caractérisé par le fait qu'il consiste à appliquer sur lesdites matières une  
15 composition telle que définie selon l'une quelconque des revendications 1 à 28 puis à  
effectuer éventuellement un rinçage à l'eau.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR 96/01570

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 6 A61K7/48 A61K7/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 6 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>WO 95 03776 A (MINNESOTA MINING &amp; MANUFACTURING) 9 February 1995 cited in the application see page 33, line 9-13; claims 1-9,11-13,16-18,30 see page 37, line 13 see page 37, line 26 - line 36 see page 41, line 29 - line 31 see page 47, line 9 - line 15 see page 47, line 32 - line 36 see page 48, line 1 - line 5 see page 33, line 9 - line 13 -----</p>	1-16, 18-29

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 January 1997

Date of mailing of the international search report

05.02.97

Name and mailing address of the ISA  
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Peeters, J

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International Application No

**PCT/FR 96/01570**

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO-A-9503776	09-02-95	US-A- 5468477	21-11-95	EP-A- 0714275 05-06-96

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

D- de Internationale No  
PCT/FR 96/01570

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 6 A61K7/48 A61K7/06

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation munimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
CIB 6 A61K

Documentation consultée autre que la documentation munimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	<p>WO 95 03776 A (MINNESOTA MINING &amp; MANUFACTURING) 9 Février 1995 cité dans la demande voir page 33, ligne 9-13; revendications 1-9,11-13,16-18,30 voir page 37, ligne 13 voir page 37, ligne 26 - ligne 36 voir page 41, ligne 29 - ligne 31 voir page 47, ligne 9 - ligne 15 voir page 47, ligne 32 - ligne 36 voir page 48, ligne 1 - ligne 5 voir page 33, ligne 9 - ligne 13</p> <p>-----</p>	1-16, 18-29

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

### \* Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- \*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- \*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- \*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- \*&\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

30 Janvier 1997

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

05.02.97

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+ 31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Peeters, J

**RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE**D: de Internationale No  
PCT/FR 96/01570

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO-A-9503776	09-02-95	US-A- 5468477 EP-A- 0714275	21-11-95 05-06-96

